

Perengkahan Katalitik *Palm Fatty Acid Distillate* Menghasilkan Alkana Cair dengan Katalis CoMo/Zeolit

Irvaisal R. Ritonga, Ida Zahrina, Yelmida

Laboratorium Teknik Reaksi Kimia, Jurusan Teknik Kimia
Fakultas Teknik, Universitas Riau
Kampus Binawidya UR Km 12,5 Panam, Pekanbaru Telp. 0761-566937
E-mail: irvaisalramadhan@yahoo.co.id

ABSTRAK

Petroleum is a fossil fuel that can not be renewed but dwindling availability. Biofuel is one of the renewable alternative energy that can replace petroleum. This study aims to produce a maximum yield of biofuel from catalytic cracking of palm fatty acid distillate (PFAD) with catalyst CoMo/zeolite. Yield maximum biofuel obtained at a temperature of 400 °C with a concentration CoMo on zeolite of 1% that is equal to 88%. Cracking results were analyzed by the GCMS method. Cracking product is pentadecane, hexadecane and heptadecane.

Keywords: Biofuel, Catalytic Cracking, CoMo / Zeolite, PFAD

Pendahuluan

Sumber energi primer yang berasal dari fosil yaitu minyak bumi di Indonesia semakin terbatas. Kebutuhan/konsumsi bahan bakar minyak (BBM) nasional pada tahun 2012 sudah diatas 1,2 juta barel per hari dan kemampuan kilang domestik hanya 700 ribu barel per hari, maka sisa kebutuhan BBM masih harus diimpor (Pradnyana, 2012). Keterbatasan bahan bakar minyak ini dapat memberikan dampak yang sangat besar. Oleh karena itu, pengembangan dan implementasi bahan bakar terbarukan perlu mendapatkan perhatian serius.

Biofuel merupakan bahan bakar alternatif terbarukan yang dapat diproduksi dari biomassa dan produk turunannya serta bahan *non-fosil* lainnya. Salah satunya adalah *palm fatty acid distillate* (PFAD). PFAD merupakan produk samping yang dihasilkan dari pengolahan *crude palm oil* (CPO). PFAD dominan mengandung asam lemak bebas dan trigliserida dalam jumlah sedikit. Trigliserida dan asam lemak bebas merupakan hidrokarbon rantai panjang

sehingga bila direngkah akan menghasilkan bahan bakar minyak (Zahrina dkk, 2006).

Indonesia termasuk salah satu produsen CPO terbesar di dunia. Produksi CPO tahun 2011 sebesar 23,5 juta ton, sebesar 16,5 juta ton di antaranya diekspor. Sementara sisanya sebesar 6,2 juta ton dipasok untuk kebutuhan dalam negeri, baik untuk industri maupun rumah tangga (Anonim, 2012). Secara umum proses pengolahan (pemurnian) minyak sawit dapat menghasilkan 73% olein, 21% stearin, 5% PFAD, dan 1 % bahan lainnya. Dengan demikian ketersediaan PFAD juga melimpah untuk dapat dimanfaatkan menjadi produk yang mempunyai nilai tambah sebagai energi alternatif.

Bielansky, dkk (2010) melakukan perengkaha katalitik asam lemak murni yang terdiri dari asam palmitat dan asam oleat dengan katalis ZSM-5 komersil. Penelitian ini memvariasikan suhu operasi 485 – 550 °C pada reaktor FCC. Hasil maksimal diperoleh pada suhu 550 °C dengan *yield gasoline* sebesar 44% wt.

Ramdani (2011) juga telah melakukan penelitian tentang perengkahan katalitik metil ester dari limbah cair CPO menjadi *biofuel* menggunakan katalis CoMo/Zeolit dengan variasi lama waktu perengkahan yaitu 1 dan 3 jam. Konversi maksimal diperoleh pada waktu 3 jam sebesar 69,90% dengan kandungan hidrokarbon sebesar 90,46%.

Syahputra, dkk (2012) telah melakukan penelitian tentang *pyrolysis* cangkang sawit menjadi bio-oil dengan menggunakan katalis CoMo/NZA variasi konsentrasi logam CoMo 0%, 0,5%, 1%, dan 1,5%. *Yield* optimum diperoleh pada konsentrasi logam CoMo 1% sebesar 61,6%. Ornelas, dkk (2001) melaporkan bahwa ditinjau dari kestabilan *surface area* serta volume pori yang konstan untuk penggunaan katalis dalam reaktor secara berulang, katalis CoMo lebih aktif dan lebih selektif dibandingkan dengan katalis NiMo pada reaksi *hydrodesulfurization*. Secara umum, untuk tekanan rendah dan temperatur yang tinggi pada desulfurisasi bahan bakar distilat, katalis Co-Mo lebih baik daripada katalis Ni-Mo (Lestari, 2006).

Penelitian ini bertujuan untuk menghasilkan *yield biofuel* maksimal dengan memvariasikan suhu serta konsentrasi logam CoMo terhadap zeolit.

Metodologi Penelitian

Pembuatan katalis CoMo/zeolit

Aktivasi zeolit alam dilakukan dua tahap yaitu aktivasi fisika dan kimia. Aktivasi fisika dilakukan dengan cara memanaskan zeolit dalam oven selama 1 jam dengan suhu 300 °C. Selanjutnya aktivasi kimia dengan merendam zeolit pada larutan H₂SO₄ 0,2 N selama 30 menit sambil diaduk pada suhu ruangan. Kemudian zeolit dicuci hingga pH filtrat netral. *Cake* dikeringkan pada suhu 130 °C selama 3 jam didalam oven (Indra, 2010).

ditunjukkan oleh tinggi rendahnya intensitas puncak. Pola difraksi mineral dari hasil analisis difraksi sinar-X

Impregnasi logam CoMo pada permukaan zeolit teraktivasi dilakukan dua tahap. Pengembunan Mo dengan cara zeolit direndam pada larutan (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O dan direfluks pada suhu 90 °C selama 6 jam. Setelah diperoleh sampel Mo/Zeolit selanjutnya direfluks kembali dengan larutan Co(NO₃)₂·6H₂O pada suhu 90 °C dengan waktu yang sama. Kemudian disaring dan dicuci. Selanjutnya sampel dikeringkan didalam oven selama 3 jam pada suhu 120 °C sehingga diperoleh sampel CoMo/Zeolit. Pengembunan logam divariasikan sebesar 0%, 0,5%, 1% dan 1,5% b/b terhadap sampel zeolit. Sampel CoMo/Zeolit kemudian di kalsinasi, oksidasi dan reduksi untuk menghilangkan pengotor pada zeolit serta meningkatkan stabilitas termal katalis tersebut. Karakterisasi katalis CoMo/Zeolit dilakukan dengan XRD dan SEM.

Proses Perengkahan PFAD

Pada perengkahan PFAD, reaksi berlangsung secara semi *batch*. Reaksi dilakukan pada temperatur 360 °C, 380 °C, 400 °C, 420 °C dan rasio CoMo/ Zeolit 0%, 0,5%, 1%, 1,5%. Umpan ditempatkan di dalam kolom reaktor selanjutnya gas nitrogen dialirkan ke dalam reaktor dengan laju alir 150 ml/menit dan dilakukan pengadukan. Reaksi perengkahan di lakukan selama 180 menit. Hasil *biofuel* yang diperoleh kemudian dianalisa dengan menggunakan *gas chromatography-mass spectroscopy* (GC-MS).

Hasil dan Pembahasan

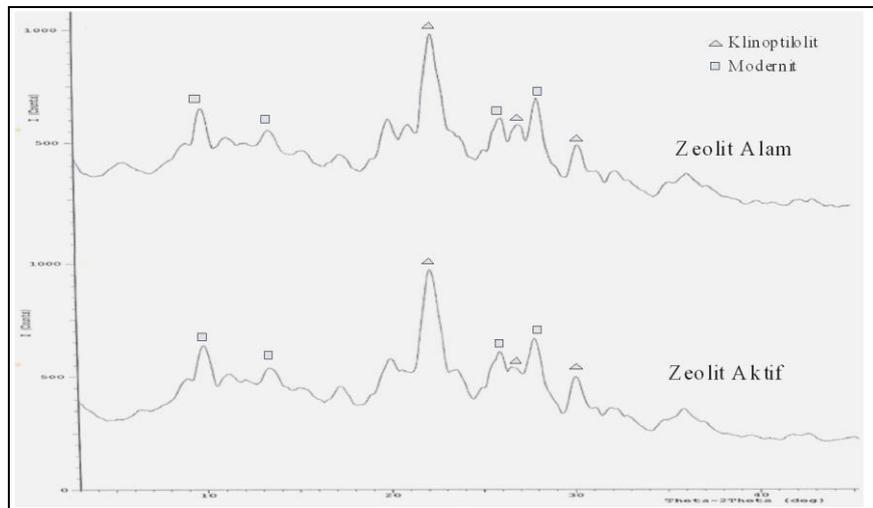
XRD Katalis CoMo/zeolit

Pola difraksi sinar-X sampel memberikan informasi tentang jenis mineral dan tingkat kristalinitas struktur komponen penyusun sampel. Jenis mineral penyusun sampel ditunjukkan oleh daerah munculnya puncak (2θ), sedangkan tingkat kristalinitas struktur komponen dicocokkan nilai 2θ nya dengan data JCPDS (*Joint Committee for Powder Diffraction Standars*) atau hasil penelitian

lain yang dilakukan sehingga akan diketahui jenis mineral di dalam sampel.

Pola difraksi sinar-X menunjukkan adanya perubahan intensitas antara zeolit

alam dan zeolit aktif. Difraktogram sinar-X zeolit alam dan zeolit aktif ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Pola Difraktogram Sinar-X Zeolit Alam dan Zeolit Aktif

Pada difraktogram zeolit aktif yang ditunjukkan pada Gambar 1 terdapat puncak dengan intensitas paling tinggi yaitu pada $2\theta=22,24^\circ$. Puncak ini menunjukkan mineral *klinoptilolit*. Identifikasi puncak-puncak pada zeolit

alam dan zeolit aktif dicocokkan dengan data JCPDS 6-239 dalam Marita (2010) dan dari penelitian yang dilaporkan oleh Marita (2010). Identifikasi puncak-puncak utama zeolit selengkapnya dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Pergeseran Puncak dan Perubahan Intensitas Pada Zeolit Alam dan Zeolit Aktif.

Komponen	2θ Standar	2θ		Intensitas	
		Zeolit Alam	Zeolit Aktif	Zeolit Alam	Zeolit Aktif
<i>Mordenit</i> (JCPDS 6-239)	9,85	9,86	9,87	186	202
	13,43	13,38	13,42	116	124
	20,60	20,96	20,06	137	152
	25,61	25,92	25,96	171	188
	27,65	27,80	27,90	239	235
<i>Klinoptilolit</i> (Marita, 2010)	22,31	22,21	22,24	410	421
	26,60	26,82	26,78	155	141
	29,96	30,05	30,14	114	133

Dari Tabel 1 tampak bahwa zeolit alam yang digunakan merupakan jenis *mordenit* dan *klinoptilolit*. Perubahan intensitas puncak-puncak ini menunjukkan terjadinya peningkatan kristalinitas dari

zeolit alam setelah dilakukan aktivasi. Peningkatan kristalinitas ini erat kaitannya dengan larutnya pengotor-pengotor dan sebagian rangka Al pada zeolit karena proses dealuminasi. Terlepasnya pengotor

pada zeolit menyebabkan lebih membukanya pori zeolit sehingga luas permukaan katalis meningkat dan memudahkan pengembanan logam (Marita, 2010).

Aktivitas dan selektivitas zeolit alam aktif dapat ditingkatkan dengan mengembankan logam pada permukaan zeolit. Menurut Trisunaryanti (1991), logam-logam transisi seperti logam Cr, Pt, Ni, Pd, dan Mo telah diteliti sebagai logam yang diembankan pada zeolit alam dengan

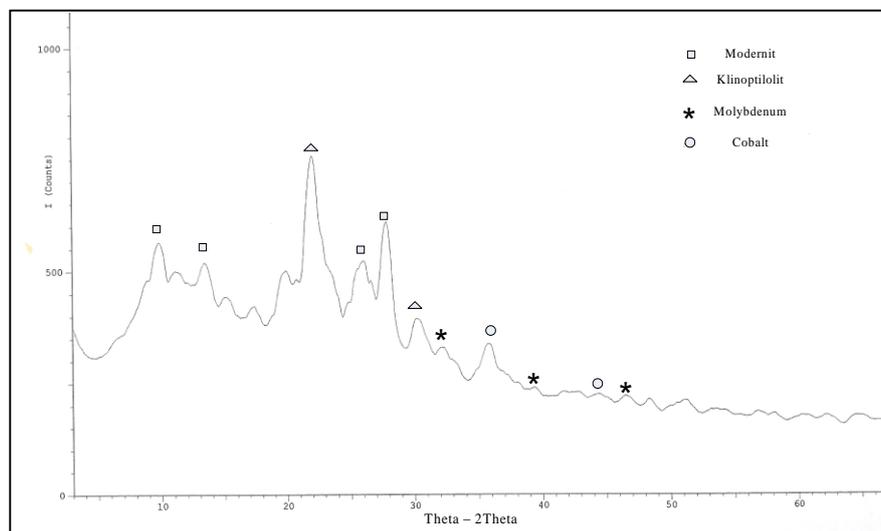
hasil yang baik. Logam yang diembankan untuk meningkatkan kinerja zeolit alam aktif pada penelitian ini adalah cobalt (Co) dan molybdenum (Mo). Analisa XRD dilakukan pada katalis untuk dapat mengidentifikasi keberadaan logam cobalt dan molybdenum pada katalis. Puncak-puncak 2θ yang terbentuk pada difraktogram katalis dicocokkan dengan data standar JCPDS. Data standar JCPDS logam *cobalt* dan *molybdenum* dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Identifikasi Logam Co dan Mo Pada Difraktogram Sinar-X

Komponen	2θ	Sumber
<i>Cobalt</i>	26,3	JCPDS-ICCD No. 42-1467
	35,9	
	44,3	
<i>Molybdenum</i>	25,7	JCPDS-ICCD No. 35-0609
	27,3	
	39,3	

Puncak-puncak 2θ logam *cobalt* dan *molybdenum* pada Tabel 2 dicocokkan dengan difraktogram katalis. Analisa XRD

dilakukan pada katalis dengan konsentrasi logam 0,5%. Hasil difraksi sinar X katalis dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Pola Difraktogram Sinar-X CoMo/Zeolit

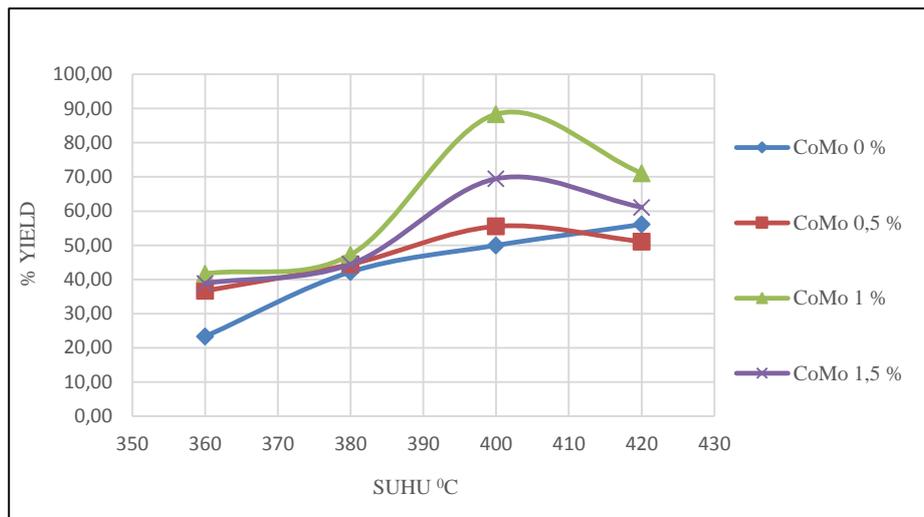
Difraktogram katalis pada Gambar 2, terbentuk beberapa puncak baru yang diidentifikasi sebagai logam cobalt yaitu pada 2θ 26,04°; 35,72°; dan 44,33° serta

logam molybdenum pada 2θ 25,7°; 27,76°; dan 39,36°. Pola difraktogram sinar-X ini menunjukkan bahwa logam CoMo telah terimpregnasi pada zeolit.

Pengaruh Temperatur dan Konsentrasi Logam CoMo pada Zeolit Terhadap *yield (%) Biofuel*.

Perengkahan PFAD dilakukan pada suhu 360, 380, 400 dan 420 °C dengan variasi konsentrasi logam (Co-Mo) 0%, 0,5%, 1% dan 1,5% wt. PFAD yang direngkah sebanyak 150 gr (175 ml). Proses perengkahan berlangsung selama 3

jam dengan laju alir gas N₂ 150 ml/menit. Variasi temperatur serta konsentrasi logam yang diembankan pada zeolit mempengaruhi *yield biofuel* yang diperoleh. Pada Gambar 4 menyajikan pengaruh temperatur dan konsentrasi logam terhadap *yield (%) biofuel* yang diperoleh .



Gambar 4. Pengaruh Temperatur serta Konsentrasi Logam CoMo Terhadap *Yield Biofuel*

Pada Gambar 4 menunjukkan pengaruh temperatur serta konsentrasi logam CoMo yang diembankan sangat signifikan terhadap *yield biofuel*. *Yield biofuel* tertinggi diperoleh pada suhu 400 °C dengan konsentrasi logam CoMo 1% sebesar 88% dan yang terendah pada suhu 360 °C dengan konsentrasi logam CoMo 0% sebesar 23 %. Semakin tinggi suhu serta konsentrasi logam CoMo maka semakin besar pula *yield biofuel* yang diperoleh. Dari Gambar 4 dapat dilihat bahwa dengan kenaikan temperatur dapat meningkatkan *yield biofuel*, tetapi dengan kenaikan temperatur yang cukup tinggi *yield biofuel* yang dihasilkan cenderung meningkatkan karakter katalis yang dihasilkan. Karakter katalis tersebut antara lain kandungan logam, keasaman, luas permukaan spesifik, volume pori dan rerata jejari pori katalis. Pengembangan

menurun. Hal ini disebabkan karena pada temperatur yang tinggi terjadi peningkatan pada produk senyawa alkana rantai pendek C1-C4 yang berwujud gas. Pembentukan senyawa ini sangat dipengaruhi oleh faktor waktu dan temperatur proses, rantai C-C dari fraksi minyak ringan akan terputus pada temperatur tinggi (Hartiati, 2006).

Konsentrasi logam CoMo yang diembankan pada zeolit juga mempengaruhi *yield biofuel* yang diperoleh. Semakin banyak logam yang diembankan maka semakin besar pula *yield biofuel*. Pengembangan logam CoMo ke dalam zeolit pada preparasi katalis sistem logam pengemban bertujuan untuk logam juga bertujuan memperbesar luas permukaan katalis logam sehingga dapat diperoleh situs aktif yang sebanyak-banyaknya. Situs aktif inilah yang nantinya berperan dalam proses katalitik.

Situs-situs aktif ini akan berinteraksi langsung dengan molekul reaktan, mengadsorpsi dan mengaktifasi reaktan sehingga terbentuk produk molekul yang baru (Nugrahaningtyas, 2012).

Namun, pada pengembunan 1,5% CoMo yield biofuel mengalami penurunan. Hal ini disebabkan adanya distribusi logam CoMo yang tidak merata pada permukaan zeolit yang menyebabkan keasaman dan aktifitas katalis semakin menurun. Banyaknya logam yang teremban dalam pori pengembunan akan memberikan situs aktif yang besar apabila didukung dengan dispersi logam yang merata. Dispersi logam yang tidak merata menyebabkan penumpukan logam dan penutupan pori pengembunan oleh logam sehingga luas permukaan dan keasaman katalis kecil (Nugrahaningtyas, 2012).

Komponen Kimia Biofuel

Biofuel yang diperoleh kemudian dianalisa dengan *gas chromatography - mass spectrometry* (GC-MS). Analisa GC-MS dilakukan untuk mengetahui jenis dan komposisi senyawa-senyawa yang terdapat dalam produk yang dihasilkan dari proses perengkahan. Pada penelitian ini, analisa GC-MS hanya dilakukan pada *biofuel* dengan *yield* tertinggi untuk setiap konsentrasi logam, yaitu pada suhu 400 °C dan 420 °C. Dari hasil analisa GC-MS yang dilakukan, dapat diketahui besarnya fraksi biofuel yang berupa gasoline, kerosin dan diesel yang terkandung didalam produk yang dihasilkan.

Komposisi terbesar yaitu pada suhu 400 °C dengan CoMo/Zeolit 1% yaitu sebesar 90%.

Komposisi tersebut terdiri dari alkana – alkana penyusun bahan bakar gasoline, kerosene, dan diesel. Fraksi total biofuel cenderung meningkat seiring dengan peningkatan konsentrasi logam. Peningkatan fraksi *biofuel* membuktikan bahwa logam cobalt dan molybdenum berperan dalam meningkatkan selektivitas katalis untuk menghasilkan biofuel. Semakin tinggi kadar logam dalam katalis, maka semakin besar selektivitas katalis tersebut. Namun pada pengembunan CoMo 1,5 % mengalami penurunan. Hal ini disebabkan adanya distribusi logam CoMo yang tidak merata pada permukaan zeolit. Banyaknya logam yang teremban dalam pori pengembunan akan memberikan situs aktif yang besar apabila didukung dengan dispersi logam yang merata. Dispersi logam yang tidak merata menyebabkan penumpukan logam dan penutupan pori pengembunan oleh logam sehingga luas permukaan dan keasaman katalis kecil (Nugrahaningtyas, 2012).

Semakin tinggi suhu serta maka semakin besar pula fraksi total biofuel yang diperoleh. Namun, suhu yang terlalu tinggi cenderung menurunkan fraksi total biofuel yang diperoleh. Meningkatnya suhu yang terlalu tinggi mengakibatkan penurunan selektivitas biofuel (Qadariah, 2003).

Kesimpulan

Dari hasil penelitian perengkahan katalitik PFAD dengan katalis CoMo/Zeolit dapat memberikan beberapa kesimpulan sebagai berikut:

1. *Yield* (%) produk perengkahan PFAD tertinggi didapatkan sebesar 88% dengan komposisi logam pengemban katalis CoMo/Zeolit sebesar 1% dan pada suhu 400 °C .
2. Komponen terbesar pada produk perengkahan PFAD yaitu alkana cair penyusun bahan bakar minyak diantaranya pentadecana, hexadecana dan heptadecana.

Saran

Distribusi logam Co yang tidak merata di permukaan zeolit dapat disebabkan karena logam Mo terlebih dahulu di impregnasi daripada logam Co. Kemungkinan yang terjadi yaitu penutupan pori – pori zeolit yang menyebabkan logam Co tidak merata terdistribusi pada permukaan zeolit karena ukuran molekul Mo lebih besar dari Co. Untuk penelitian selanjutnya modifikasi zeolit dengan logam bimetal CoMo, impregnasi bertahap dilakukan dengan impregnasi logam Co terlebih dahulu.

Daftar Pustaka

- Anonim, 2012. “Ekspor produk turunan CPO harus dipacu”, <http://www.kabarbisnis.com>, 12 Maret 2012.
- Bielansky, P, Weinert, A, Schönberger, C, dan Reichhold, A. 2011. Gasoline and gaseous hydrocarbons from fatty acids via catalytic cracking. *Prosiding European Conference held in Lyon, 1834-1839*.
- Daryoso, K, Wahyuni, S, Saputro, SH. 2012. Uji Aktivitas Katalis Ni-Mo/zeolit pada Reaksi Hidrorengkah Fraksi Sampah Plastik (Polietilen). *Indo. J. Chem. Sci.* 1 (1).
- Ferrari, M, Delmon, B, Grange, P. 2002. Influence of the impregnation order of molybdenum and cobalt in carbon-supported catalysts for hydrodeoxygenation reactions. *Journal.Carbon* 40, 497–511.
- Hartiati. 2006. Hidrokonversi Katalitik Residu Minyak Bumi: Pengaruh Temperatur Dan Waktu Reaksi. *Reaktor*. Vol. 10 No. 2, Hal. : 82-87.
- Indra, Y S. 2010. Pembuatan dan karekterisasi katalis Ni-Mo/NZA untuk proses Catalytic Cracking Tandan Kosong Sawit menjadi Bahan Bakar Cair. *Skripsi*. Universitas Riau.
- Lestari, HD. 2006. *Sintesis Katalis Ni/Mo untuk Hydrotreating Coker Nafta*. Tesis. Program Studi Teknik Kimia Institut Teknologi Bandung.
- Maranatha. 2008. SEM (Scanning Electron Microscope), [Http://mandeleyevrapuan.blogspot.com/2012/03/sem-scanning-electron-microscope.html](http://mandeleyevrapuan.blogspot.com/2012/03/sem-scanning-electron-microscope.html), diakses pada 19 Maret 2013.
- Marita, E. 2010. Pembuatan Dan Karakterisasi Katalis Ni/NZA Untuk Proses Catalytic Cracking Tandan Kosong Sawit Menjadi Bahan Bakar Cair, *Skripsi Sarjana*, Fakultas Teknik, Universitas Riau, Indonesia.
- Nugrahaningtyas, KD, Trisunaryanti, W, Triyono, Nuryono, Widjonarko, DM, Mulyani. 2012. Preparasi Dan Karakterisasi Katalis Monometal (Mo/USY) Preparation And Characterization Of The Monometal Catalyst (Mo/ USY). *ALCHEMY jurnal penelitian kimia*, vol. 8, no. 1, hal. 35-48.
- Pradnyana, G. 2012. “Laju Eksplorasi Cadangan Minyak Indonesia Sangat Tinggi”, <http://esdm.go.id/>, 11 Maret 2012.

Syahputra, A, Bahri, S, Sunarno. 2012. *Pyrolysis* Cangkang Sawit menjadi *Bio-oil* dengan Menggunakan Katalis CoMo/NZA. Jurusan Teknik Kimia, Universitas Riau.

Trisunaryanti, L., Handirofa, Triyono, Purwono, S. 2009. Preparasi, Karakterisasi dan Uji Aktivitas Katalis CoMo/ZnO pada Konversi Etanol Menggunakan Metode *Steam Reforming*. *Indo. J. Chem*, Vol. 9, No. 2, Hal: 195 – 200.

Qadariyah, L. (2003). "Preparasi dan karakterisasi Cu/Ni/Ga-HZSM-5 untuk konversi metana". Prosiding aplikasi Teknik Kimia , Institut Teknologi Sepuluh November, Surabaya.

Seminar Nasional Fundamental dan Zahrina, I., Saputra, E., dan Evelyn. 2006. "Sintesis ZSM-5 Tanpa Templat Menggunakan Abu Sawit sebagai Sumber Silika". *HEDS Seminar on Science and Technology*, Jakarta.